



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/20388
C07D 209/12, A61K 7/42, 31/40, C07D 209/24, 209/14, 403/04	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. April 2000 (13.04.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP99/06984	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum:	21. September 1999 (21.09.99)	
(30) Prioritätsdaten:		
98810993.0	2. Oktober 1998 (02.10.98)	EP
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).		
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): ZINK, Rudolf [CH/CH]; Nelkenstrasse 19, CH-4106 Therwil (CH). LUTHER, Helmut [DE/DE]; Tüllingerweg 3A, D-79639 Grenzach-Wyhlen (DE).		Mit internationalem Recherchenbericht.
(74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).		

(54) Title: INDOLIN DERIVATIVES AS SUN PROTECTION AGENTS

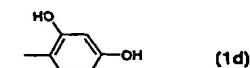
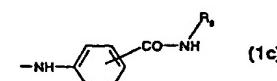
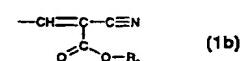
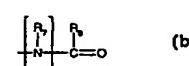
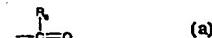
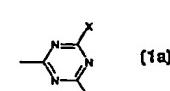
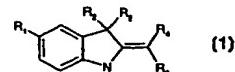
(54) Bezeichnung: INDOLINDERivate ALS LICHTSCHUTZMITTEL

## (57) Abstract

The invention relates to the use of indolin derivatives of formula (1), wherein R<sub>1</sub> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkoxy or halogen; R<sub>2</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl; R<sub>3</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl or a radical of formula (1a); R<sub>4</sub> is hydrogen or a radical of formula (a); R<sub>5</sub> is (b), C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkoxy or a radical of formula (1b); R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> independently are hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkyl; R<sub>8</sub> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> cycloalkyl, phenyl, phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alkyl; R<sub>9</sub> is C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl; X is a halogen atom, a radical of formula (1c), (1d) and n is 0 or 1, as sun protection agents.

## (57) Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung von Indolinderivaten der Formel (1), worin R<sub>1</sub> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy; oder Halogen; R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl; R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder ein Rest der Formel (1a); R<sub>4</sub> Wasserstoff; oder ein Rest der Formel (a); R<sub>5</sub> (b); C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy; oder einen Rest der Formel (1b); R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; R<sub>8</sub> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl; Phenyl; Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl; R<sub>9</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl; X Hal; ein Rest der Formel (1c); (1d); und n0; oder 1; bedeuten, als Lichtschutzmittel.



**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

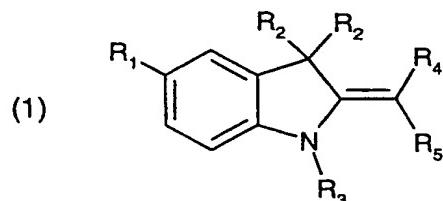
## INDOLINDERIVATE ALS LICHTSCHUTZMITTEL

Die vorliegende Erfindung betrifft Indolinderivate sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Lichtschutzmittel.

Indolinverbindungen sind aus der Farbstoffchemie bekannt und dienen dort als Zwischen- oder Ausgangsprodukte. Indoxyl z.B. tritt als Zwischenprodukt bei der technischen Indigosynthese auf. Trimethyl-2-methylenindolin (Fischer-Base) dient als Ausgangsverbindung zur Herstellung von Polymethinfarbstoffen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass gewisse Indolinderivate sich auch als Lichtschutzmittel eignen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Indolinderivaten der Formel

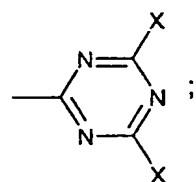


worin

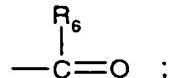
R<sub>1</sub> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy; oder Halogen;

R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl;

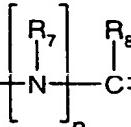
R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl; oder ein Rest der Formel (1a)

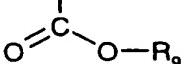


R<sub>4</sub> Wasserstoff; oder ein Rest der Formel (1b)



- 2 -

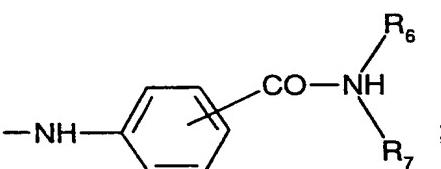
$R_5$  einen Rest der Formel (1c)  ;  $C_1-C_{18}$ -Alkoxy; oder einen Rest der

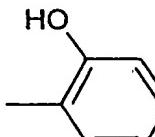
Formel (1d)  $\text{---CH}=\text{C---C}\equiv\text{N}$  ;  


$R_6$  und  $R_7$  unabhängig voneinander Wasserstoff; oder  $C_1-C_5$ -Alkyl;

$R_8$  Wasserstoff;  $C_1-C_5$ -Alkyl;  $C_5-C_7$ -Cycloalkyl; Phenyl; Phenyl- $C_1-C_3$ -Alkyl;

$R_9$   $C_1-C_{18}$ -Alkyl;

$X$  Hal; ein Rest der Formel (1e) 

oder(1f)  ; und

$n$  0; oder 1;

bedeuten, als Lichtschutzmittel.

$C_1-C_{18}$ -Alkyl sind geradkettige oder verzweigte Alkylreste wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl oder tert. Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Isooctyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl.

$C_1-C_{18}$ -Alkoxy bedeutet z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isoproxy, n-Butoxy, sek. Butoxy, tert. Butoxy, Amyloxy, Isoamyloxy oder tert. Amyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Isooctyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, Hexadecyloxy, Heptadecyloxy oder Octadecyloxy.

Halogen bedeutet Fluor oder Brom, und insbesondere Chlor.

C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl bedeutet z.B. Cyclopentyl, Cycloheptyl und insbesondere Cyclohexyl.

C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl bedeutet Phenyl oder Naphthyl.

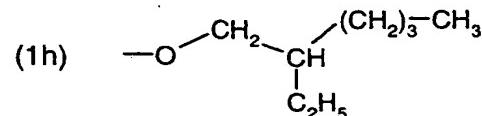
Vorzugsweise werden erfindungsgemäss Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin

R<sub>5</sub> einen Rest der Formel (1g)  $\begin{array}{c} R_8 \\ | \\ -C=O \end{array}$ ; und

R<sub>8</sub> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Weiterhin sind Verbindungen der Formel (1) interessant, worin

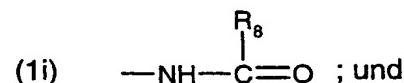
R<sub>5</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, und insbesondere einen Rest der Formel



bedeutet.

Weiterhin sind Verbindungen der Formel (1) interessant, worin

R<sub>5</sub> einen Rest der Formel

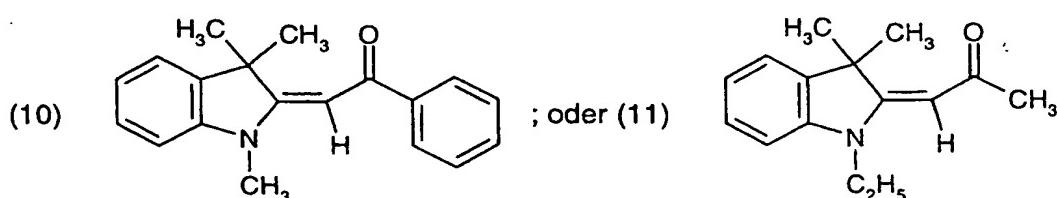
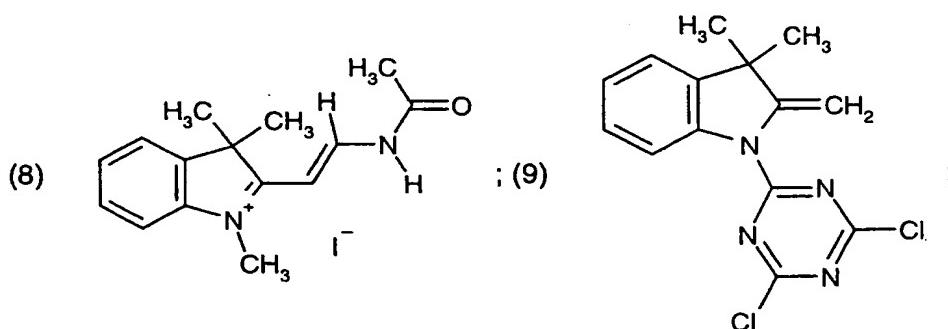
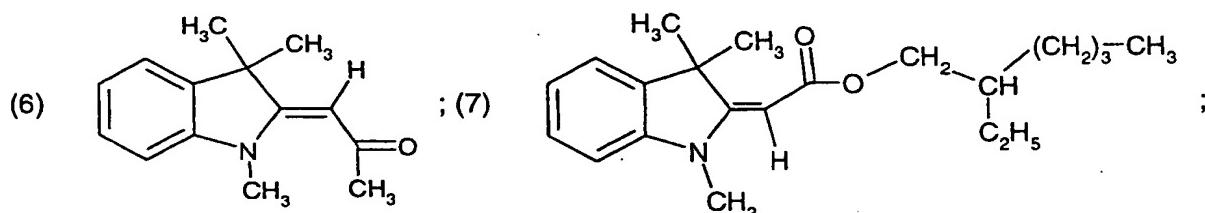
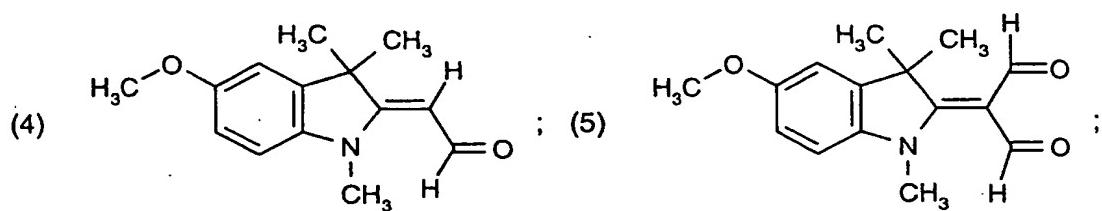
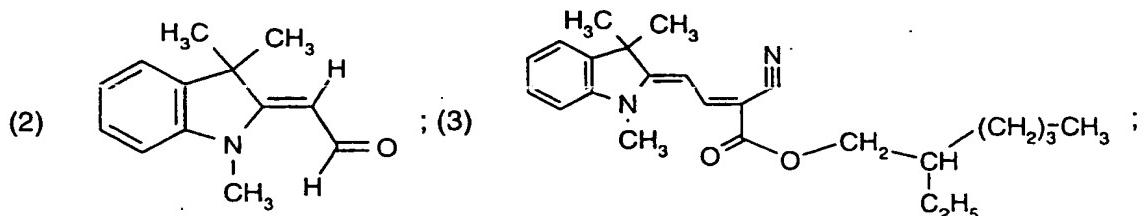


R<sub>8</sub> Wasserstoff; oder Methyl bedeutet.

Im Vordergrund des Interesses stehen auch Verbindungen der Formel (1), worin R<sub>3</sub> C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-iso-Alkyl bedeutet.

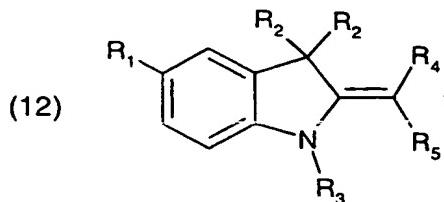
Beispielhafte erfindungsgemäss eingesetzte Verbindungen entsprechen den Formeln

- 4 -



Bei den Verbindungen der Formeln (1) bis (11) handelt es sich z.T. um bekannte Verbindungen, aber auch um neue Verbindungen.

Die neuen Verbindungen entsprechen der Formel

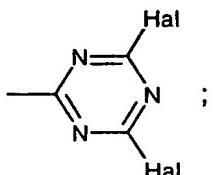


worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy; oder Halogen;

R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl;

R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder ein Rest der Formel (1a)



R<sub>4</sub> Wasserstoff; oder einen Rest der Formel (1b) —C=O;

R<sub>5</sub> C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy; einen Rest der Formel (1b); oder einen Rest der Formel

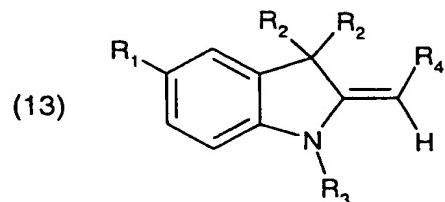
(1d) —CH=—C—C≡N ;

R<sub>9</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl; oder

R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> einen Rest der Formel (1b);

bedeuten.

Die Herstellung der erfindungsgemäss verwendeten Indolinderivate erfolgt in an sich bekannter Weise durch Kondensation der Indolinverbindung (Fischer-Base) der Formel



mit dem entsprechenden Säurechlorid oder einer CH-aciden Verbindung zur Verbindung der Formel (1).

Die Umsetzung erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen von 20 bis 110°C in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie z.B. Petrolether, Toluol, Xylol, Xylol-Isomerengemisches oder eines halogenierten Kohlenwasserstoffes, wie z.B. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Reaktion kann aber auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Reaktionszeit liegt gewöhnlich bei wenigen Minuten und kann bis zu einigen Stunden dauern.

Die Verbindungen der Formel (1) eignen sich insbesondere als UV-Filter, d.h. zum Schützen von ultraviolet empfindlichen organischen Materialien, insbesondere der Haut und Haare von Menschen und Tieren vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung. Diese Verbindungen eignen sich daher als Lichtschutzmittel in kosmetischen, pharmazeutischen und veterinärmedizinischen Zusammensetzungen. Diese Verbindungen können sowohl gelöst als auch im mikronisierten Zustand verwendet werden.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand bildet eine kosmetische Zusammensetzung, enthaltend eine Verbindung der Formel (1).

Für die kosmetische Verwendung haben diese Lichtschutzmittel - sofern sie nicht wasserlöslich sind - gewöhnlich eine mittlere Partikelgrösse im Bereich von 0,02 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1,5, und ganz besonders von 0,1 bis 1,0 m. Die unlöslichen erfindungsgemässen Lichtschutzmittel können durch übliche Methoden, z.B. Mahlen mit z.B. einer Düsen-, Kugel-, Vibrations- oder Hammermühle auf die gewünschte Partikelgrösse gebracht werden. Vorzugsweise wird das Mahlen in Anwesenheit von 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den UV-Absorber, einer Mahlhilfe wie z.B. eines alkylierten Vinylpyrrolidon-Polymers, eines Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymers, eines Acylglutamates, eines Alkylpolyglucosides oder insbesondere eines Phospholipids durchgeführt.

Die Lichtschutzmittel können auch trocken in Pulverform verwendet werden. Dazu werden die Lichtschutzmittel bekannten Mahlverfahren unterzogen wie Vakuumzerstäubung, Gegenstromsprühtrocknung usw.. Diese Pulver haben eine Partikelgrösse von 0,1 nm bis 2 µm. Zur Vermeidung von Agglomerationsprozessen können die Lichtschutzmittel vor dem Pulverisierungsprozess mit einer oberflächenaktiven Verbindung wie z.B. einem anionischen, nichtionogenen, oder amphoteren Tensid, wie z.B. mit Phospholipiden oder bekannten Polymeren, wie PVP, Acrylaten usw. überzogen werden.

Die kosmetische Zusammensetzung kann neben dem erfindungsgemässen UV-Absorber auch noch einen oder mehrere weitere UV-Schutzstoffe der folgenden Substanzklassen enthalten:

1. p-Aminobenzoësäurederivate, wie z.B. 4-Dimethylaminobenzoësäure-2-ethylhexylester;
2. Salicylsäurederivate, wie z.B. Salicylsäure-2-ethylhexylester;
3. Benzophenonderivate, wie z.B. 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und sein 5-sulfosäurederivat;
4. Dibenzoylmethanderivate, wie z.B. 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
5. Diphenylacrylate, wie z.B. 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenyl acrylat und 3-(Benzofuranyl)-2-cyanoacrylat;
6. 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und -ester;
7. Benzofuranderivate, insbesondere 2-(p-Aminophenyl)benzofuranderivate, beschrieben in der EP-A-582,189, US-A-5,338,539, US-A-5,518,713 und der EP-A-613,893;
8. polymere UV-Absorber wie z.B. die in der EP-A-709,080 beschriebenen Benzylidenmalonatderivate;
9. Zimtsäurederivate, wie z.B. die in der US-A-5,601,811 und WO 97/00851 offenbarten 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester bzw. Isoamylester oder Zimtsäurederivate;
10. Campherderivate, wie z.B. 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on, 3-Benzyliden-bornan-2-on, N-[2(und 4)-2-Oxyborn-3-yliden-methyl]-benzyl]acrylamid-Polymer, 3-(4'-Trimethylammonium)-benzyliden-bornan-2-on methylsulfat, 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]heptan-1-methansulphonsäure) und Salze, 3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze;
11. Trianilino-s-Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilin-(p-carbo-2'-ethyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin sowie die in der US-A-5,332,568, EP-A-517,104, EP-A-507,691, WO 93/17002 und EP-A-570,838 offenbarten UV-Absorber;
12. 2-Hydroxyphenyl-Benzotriazol-Derivate;
13. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfosäure und deren Salze;
14. Menthyl-o-aminobenzoat;
15. anorganische Mikropigmente, wie z.B. TiO<sub>2</sub> (unterschiedlich umhüllt);
16. N-substituierte Benzimidazole, wie in der EP-A-0,843,995 beschrieben;
17. Hydroxyphenylbenzotriazole und Derivate, insbesonder Siloxan-Derivate;
18. Siloxane von Oxanilid-Derivaten, wei in der EP-A-0,712,856 beschrieben.

Auch die in "Sunscreens", Eds. N.J. Lowe, N.A. Shaath, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel oder in Cosmetics & Toiletries (107), 50ff (1992) beschriebenen UV-Absorber können als zusätzliche UV-Schutzstoffe in der erfindungsgemäßen Formulierung verwendet werden.

Weiterhin kann die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung auch zusammen mit bekannten Antioxidantien, wie z.B. Aminosäuren (z.B. Glycerin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Peptiden (z.B. Carnosin) und deren Derivaten, Vitamin E bzw. Vitamin A und deren Derivaten, Derivaten des Vitamin C, Carotinoiden, Flavanoiden und deren Derivaten und Ubichinonen oder HALS (= "Hindered Amine Light Stabilizers")-Verbindungen eingesetzt werden.

Die kosmetischen Zusammensetzungen enthalten 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines Lichtschutzmittels der Formel (1) oder eines Gemisches aus Lichtschutzmitteln und einen kosmetisch verträglichen Hilfsstoff.

Die Herstellung der kosmetischen Zusammensetzungen kann durch physikalisches Mischen des oder der UV-Absorber mit dem Hilfsstoff durch gewöhnliche Methoden, wie z.B. durch einfaches Zusammenrühren der Einzelkomponenten, insbesondere durch Nutzung der Lösungseigenschaften von bereits bekannten kosmetischen UV-Absorbern wie z.B OMC, Salicylsäure-isooctylester u.a., erfolgen.

Die kosmetischen Zusammensetzungen können als Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsion, als Öl-in-Alkohol-Lotion, als vesikulare Dispersion eines ionischen oder nicht-ionischen amphiphilen Lipids, als Gel, fester Stift oder als Aerosol-Formulierung formuliert werden.

Als Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsion enthält der kosmetisch verträgliche Hilfsstoff vorzugsweise 5 bis 50% einer Ölphase, 5 bis 20% eines Emulgators und 30 bis 90% Wasser. Die Ölphase kann dabei irgendein für kosmetische Formulierungen geeignetes Öl enthalten, wie z.B. ein oder mehrere Kohlenwasserstofföle, ein Wachs, ein natürliches Öl, ein Silikonöl, einen Fettsäureester oder einen Fettalkohol. Bevorzugte Mono- oder Polyole

sind Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Hexylenglycol, Glycerin und Sorbitol. Es können auch zwei- oder/und dreiwertige Metallsalze (Erdalkali, Al<sup>3+</sup> u.a.) einer oder mehrerer Alkylcarbonsäuren verwendet werden.

Für die kosmetischen Zusammensetzungen können jede konventionell einsetzbaren Emulgatoren verwendet werden, wie z.B. einer oder mehrere ethoxylierte Ester von natürlichen Derivaten, wie z.B. polyethoxylierte Ester von hydrogeniertem Castor-Öl; oder Silikonöl-Emulgatoren wie z.B. Silikonpolyol; gegebenenfalls ethoxylierte Fettsäureseifen; Fettalkohole oder Fettsäuren sowie deren Polyoxyethylenderivate; gegebenenfalls ethoxylierte Sorbitanester; ethoxylierte Fettsäuren oder Fettsäureester; oder ethoxylierte Glyceride.

Weitere geeignete Emulgatoren sind partielle Fettsäureester mehrwertiger Alkohole wie Glykol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Sorbit und Pentaerythrit, ebenso Eiweiss-Fettsäure-Kondensationsprodukte und Lanolinderivate, Salze von Alkylcarbonsäuren, Alkylsulfaten oder -sulfonaten oder Polyglykolethern. Weiterhin können auch Mischungen von anionaktiven und nichtionogenen Emulgatoren oder Gemische aus rein nichtionischen grenzflächenaktiven Substanzen mit verschiedenen HLB-Werten eingesetzt werden. Auch Mischungen von Fettalkohol- und Fettsäurepolyglykolethern oder oxethylierten Fetten sind gebräuchlich.

Die kosmetischen Zusammensetzungen können auch weitere Komponenten, wie z.B. Emollients, Emulsionsstabilisatoren, Haut-Feuchthaltemittel, Hautbräunungsbeschleuniger, Verdickungsmittel wie z.B. Xanthan, Feuchtigkeit-Retentionsmittel wie z.B. Glycerin, Konserverungsmittel, Duft- und Farbstoffe enthalten.

Erfindungsgemäße kosmetische Formulierungen beinhalten verschiedene kosmetische Mittel. Insbesondere kommen z.B. die folgenden Mittel in Betracht:

- Mittel zur Hautpflege, wie z.B. Hautwasch- und Reinigungsmittel in Form von stückförmigen oder flüssigen Seifen, Syndets oder Waschpasten,
- Badepräparate, wie z.B. flüssige (Schaumbäder, Milche, Duschpräparate) oder feste Badepräparate, wie z.B. Badetabletten und Badesalze;
- Hautpflegemittel, wie z.B. Hautemulsionen, Mehrfachemulsionen oder Hautöle;

- Dekorative Körperpflegemittel, wie z.B. Gesichts-Make-ups in Form von Tages- oder Pudercremes, Gesichtspuder (lose und gepresst), Rouge oder Creme-Make-ups, Augenpflegemittel, wie z.B. Lidschattenpräparate, Wimperntusche, Eyeiner, Augencremes oder Eye-Fix-Cremes; Lippenpflegemittel, wie z.B. Lippenstift, Lip Gloss, Lippenkonturstift, Nagelpflegemittel, wie Nagellack, Nagellackentferner, Nagelhärter, oder Nagelhautentferner;
- Intimpflegemittel, wie z.B. Intim-Waschlotionen oder Intimsprays;
- Fusspflegemittel, wie z.B. Fussbäder, Fusspuder, Fusscremes bzw. Fussbalsame, spezielle Deomittel und Antitranspirantien oder hornhautbeseitigende Mittel;
- Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -cremes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, Vorbräunungspräparate oder After-sun-Präparate;
- Hautbräunungsmittel, wie z.B. Selbstbräunungscremes;
- Depigmentierungsmittel, wie z.B. Präparate zur Hautbleichung oder Mittel zur Hauthellung;
- Insektenabweisende Mittel ("Repellents"), wie z.B. Insektenöle, -lotionen, -sprays, oder -stifte;
- Deodorantien, wie Deosprays, Pumpsprays, Deo gele, -stifte oder -roller;
- Antitranspirantien, wie z.B. Antitranspirantstifte, -cremes oder -roller;
- Mittel zur Reinigung und Pflege von unreiner Haut, wie z.B. Syndets (fest oder flüssig), Peeling- oder Scrubb-Präparate oder Peeling-Masken;
- HaarentfernungsmitTEL in chemischer Form (Depilation), wie z.B. Haarentfernungs pulver, flüssige Enthaarungsmittel, cremige oder pastöse Enthaarungsmittel, Enthaarungsmittel in Gelform oder Aerosolschäume;
- Rasiermittel, wie z.B. Rasierseife, schäumende Rasiercremes, nichtschaumende Rasiercremes, -schäume, -gele, Preshave-Präparate für die Trockenrasur, Aftershaves oder Aftershave-Lotionen;
- Duftmittel, wie z.B. Duftwässer (Eau de Cologne, Eau de Toilette, Eau de Parfum, Parfum de Toilette, Parfüm), Parfümöl oder Parfümcremes;
- Mittel zur Zahn-, Zahnersatz- und Mundpflege, wie z.B. Zahncremes, Gel-Zahncremes, Zahnpulver, Mundwasserkonzentrate, Anti-Plaque-Mundspülungen, Prothesenreiniger oder Prothesenhaftmittel;
- Kosmetische Mittel zur Haarbehandlung, wie z.B. Haarwaschmittel in Form von Schampoos, Haarkonditioniermittel, Haarpflegemittel, wie z.B. Vorbehandlungsmittel, Haarwasser, Frisiercremes, Frisiergele, Pomaden, Haarspülungen, Kurpackungen,

Intensivhaarkuren, Mittel zur Haarverformung, wie z.B. Wellmittel zur Herstellung von Dauerwellen (Heisswelle, Mildwelle, Kaltwelle), Haarglättungspräparate, flüssige Haarfestiger, Haarschäume; Haarsprays, Blondiermittel, wie z.B. Wasserstoffperoxidlösungen, aufhellende Schampoos, Blondiercremes, Blondierpulver, Blondierbreie oder -öle, temporäre, semitemporäre oder permanente Haarfärbemittel, Präparate mit selbstoxidierenden Farbstoffen, oder natürliche Haarfärbemittel, wie Henna oder Kamille.

Diese aufgezählten Formulierungen können in verschiedenen Darreichungsformen vorliegen, wie z.B.

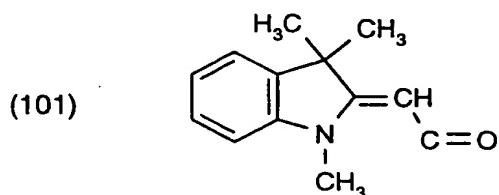
- in Form von flüssige Zubereitungen als einer W/O- O/W-, O/W/O-, W/O/W-, PIT- und aller Arten von Mikroemulsionen
- in Form eines Gels,
- in Form eines Öls, einer Creme, Milch oder Lotion,
- in Form eines Pulvers, eines Lacks, einer Tablette oder Make-Ups,
- in Form eines Stiftes,
- in Form eines Sprays (Spray mit Treibgas oder Pumpspray) oder eines Aerosols,
- in Form eines Schaumes, oder
- in Form einer Paste.

Die kosmetischen Formulierungen zeichnen sich durch exzellenten Schutz der menschlichen Haut gegen den schädigenden Einfluss von Sonnenlicht aus.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentsätze auf das Gewicht. Die Mengen beziehen sich auf die Reinsubstanz.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1: 10 g 2-(1.3.3.-Trimethyl-indolin-2-yen)-acetaldehyd (= Fischerbase-aldehyd; technische Qualität) werden in 250 ml Petrolether (Siedebereich 80-110°C) unter Rückfluss gelöst. Mit 1 g Filterhilfsmittel wird klärfiltriert und unter Rühren langsam abgekühlt. Nach 16 Stunden wird bei 25°C filtriert und getrocknet. Man erhält 6 g reine, leicht gelb gefärbte Kristalle der Formel

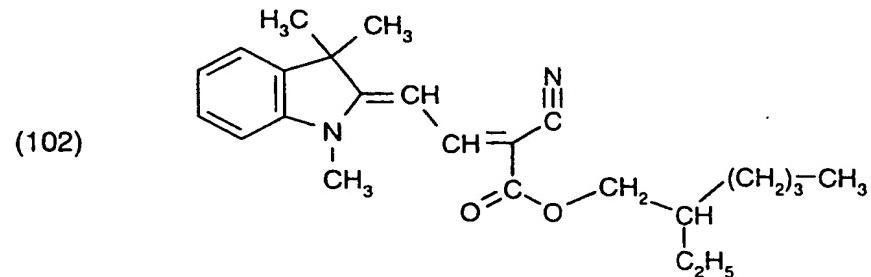


mit einem Schmelzpunkt von 105-106°C.

$\epsilon = 34520 \text{ l/(mol/cm)}$  in Ethanol bei  $\lambda_{\max} = 341\text{nm}$ :

Photostabilität  $t_{1/2} = 208$  Stunden

Beispiel 2: Man löst 5 g 2-(1.3.3.-Trimethyl-indolin-2-yen)-acetaldehyd (= Fischerbase-aldehyd) in 50 ml Toluol. Dann gibt man 5 Tropfen Piperidin und 0,5 g 100%-ige Essigsäure zu, versetzt mit 5 g Cyanessigsäure-2-ethylester und heizt bei 100 bis 110°C unter Rückfluss. Man hält diese Temperatur während 3 Std. und kreist dabei das sich bildende Wasser mit einem Abscheider aus. Nun wird das Toluol grösstenteils ausdestilliert und der Rückstand in 80 ml Petrolether (Siedebereich 80-110°C) heiss gelöst und klärfiltriert. Durch langsames Abkühlen kristallisiert die Verbindung der Formel



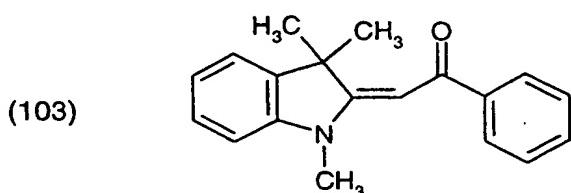
aus und wird bei 25 °C abfiltriert. Nach dem Trocknen erhält man 7,1 g gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 75 - 77°C.

$\epsilon = 62081$  in Ethanol l/(mol/cm) bei  $\lambda_{\max} = 434\text{nm}$ ,

Elementaranalyse für C<sub>24</sub> H<sub>32</sub> N<sub>2</sub> O<sub>2</sub> [%]:

	C	H	N	O
<u>berechnet</u>	75,75	8,48	7,37	8,41
<u>gefunden</u>	75,7	8,5	7,4	8,6

Beispiel 3: Man löst 17.3 g 1.3.3.-Trimethyl-2-methylen-indolin (= Fischersche Base) in 30 ml Methylenchlorid und tropft in einer halben Stunde bei 20 - 32°C 14 g Benzoylchlorid zu. Man erwärmt die Reaktionsmasse auf 45°C, hält diese Temperatur während einer halben Stunde, kühlt auf 25°C ab und filtriert vom ausgefallenen Edukt-Hydrochlorid. Das rote Filtrat wird zur Trockene eingeengt und aus dem Gemisch vom 30 ml Aceton/3 ml Wasser umkristallisiert. Man erhält so 8.7 g der Verbindung der Formel



als fahlgelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 133-134°C.

$\epsilon = 29427$  in Dioxan l/(mol/cm) bei  $\lambda_{\max} = 377\text{ nm}$ .

Applikationsbeispiele:Beispiel 4: Herstellung einer O/W-Lotion

<u>INCI-Bezeichnung</u>	<u>%</u>
Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	3,0
Decyl Oleate	7,2
Isopropyl Palmitate	7,0
Caprylic/Capric Triglyceride	8,4
Verbindung der Formel (103)	4,0
Octyl Methoxycinnamate	5,0
Glycerol	3,0
Phenoxyethanol & (Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl)Parabens	0,5
deionisiertes Wasser	60,9
Carbomer	0,2
Isopropyl Palmitate	0,8
NaOH (10%)	nach Bedarf

Die Ölphase und die Wasserphase werden getrennt auf 75-80°C erwärmt und vorsichtig zusammengegeben. Danach folgen intensive Homogenisierung und Abkühlen auf Raumtemperatur unter leichten Röhren.

Mit dem Optometrics SPF-290 Analyzer ( $2 \mu\text{l}/\text{cm}^2$  auf Transpore-Film) wird ein *in vitro*-SPF von 15 bestimmt. Der Australische Standard für den UVA-Schutz (Australian / New Zealand Standard, 15 / NZS 2604: 1993) wird erfüllt.

Beispiel 5.: Herstellung einer O/W-Emulsion

	<u>INCI-Bezeichnung</u>	%
A	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2,5
	Decyl Oleate	7,7
	Isopropyl Palmitate	7,0
	Vitamin E Acetate	1,5
	Caprylic/Capric Triglyceride	9,5
	Bis-Octylphenol Methoxyphenyl Triazine	3,0
	Verbindung der Formel (101)	3,5
B	Glycerol	3,0
	Phenoxyethanol & (Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl) Parabens	0,5
	deionisiertes Wasser	64,3
C	Carbomer	0,2
	Isopropyl Palmitate	0,8
E	NaOH (10%)	nach Bedarf

Phase C wird mit Phase B vereinigt und dann die Phasen A und B separat auf 75-80°C erwärmt, vorsichtig zusammengegeben und homogenisiert. Nach Abkühlen unter langsamem Rühren wird mit E ein pH von 7,0 eingestellt.

Mit dem Optometrics SPF-290 Analyzer (2 µl/cm<sup>2</sup> auf Transpore-Film) wird ein *in vitro*-SPF von 18 bestimmt. Der Australische Standard für den UVA-Schutz (Australian/New Zealand Standard, 15 / NZS 2604: 1993) wird erfüllt.

Beispiel 6: Herstellung einer W/O Emulsion

<u>INCI-Bezeichnung</u>	<u>% w/w</u>
PEG-30 Dipolyhydroxy-Stearate	3,50
PEG-22/Dodecyl Glycol Copolymer	1,50
Microcrystalline Wax	1,00
Hydrogenated Castor Oil	1,00
Magnesium Stearate	1,00
Octyl Stearate	15,00
Coco Glycerides	2,00
Mineral Oil	3,00
Phenoxyethanols and (Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl)Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
deionisiertes Wasser	49,90
Allantoin	0,10
Magnesium Sulfate	1,00
Verbindung der Formel (102)	5,00
Propylene Glycole	4,00
Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetrametylbutylphenol(pH 5,5)	6,00

Die Ölphase und die Wasserphase werden getrennt auf 75-80°C erwärmt und vorsichtig zusammengegeben. Danach folgen intensive Homogenisierung und Abkühlung auf Raumtemperatur unter leichten Röhren. Zur erhaltenen Emulsion wird Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetrametylbutylphenol unter Röhren dazugemischt.

Mit dem Optometrics SPF-290 Analyzer (2 µl/cm<sup>2</sup> auf Transpore-Film) wird ein *in vitro*-SPF von 24 bestimmt.

Beispiel 7: Herstellung einer W/O-Emulsion

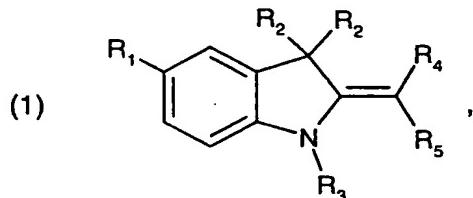
<u>INCI-Bezeichnung</u>	<u>Formulierung (A) %</u>	<u>Formulierung (B) %</u>
Methoxy PEG-22/Dodecyl Glycol Copolymer	3,00	3,00
PEG-22/Dodecyl Glycol Copolymer	3,00	3,00
Hydroxyoctacosanyl Hydroxystearat	3,00	3,00
Octyl Stearate	15,00	15,00
Coco Glycerides	2,00	2,00
Mineral Oil	3,00	3,00
Phenoxyethanols and (Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl)Parabens	1,00	1,00
Octyl Methoxycinnamate	4,00	5,00
Dimethicone	0,20	0,10
deionisiertes Wasser	47,70	43,80
Allantoin	0,10	0,10
Verbindung der Formel (102)	5,00	4,00
Magnesium Sulfate	1,00	1,00
Propylene Glycole	4,00	4,00
Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetrametylbutylphenol (pH 5,5) (50%ige Suspension)	8,00	12,00

Die Ölphase und die Wasserphase werden getrennt auf 75-80°C erwärmt und vorsichtig zusammengegeben. Danach folgen intensive Homogenisierung und Abkühlung auf Raumtemperatur unter leichten Rühren. Zur erhaltenen Emulsion wird Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetrametylbutylphenol unter Rühren zugemischt.

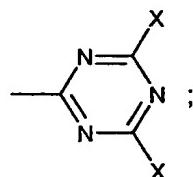
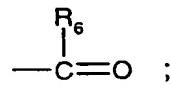
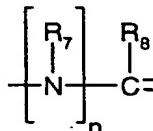
Mit dem Optometrics SPF-290 Analyzer (2 µl/cm<sup>2</sup> auf Transpore-Film) werden *in vitro*-SPF-Werte von 20 (A) und 28 (B) bestimmt. Der Australische Standard für den UVA-Schutz (Australian / New Zealand Standard, 15 / NZS 2604: 1993) wird erfüllt.

Patentansprüche:

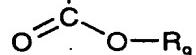
## 1. Verwendung der Indoiinderivate der Formel

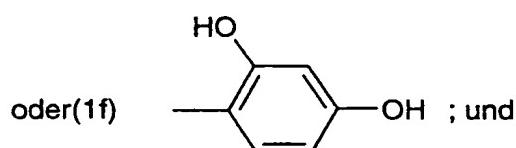
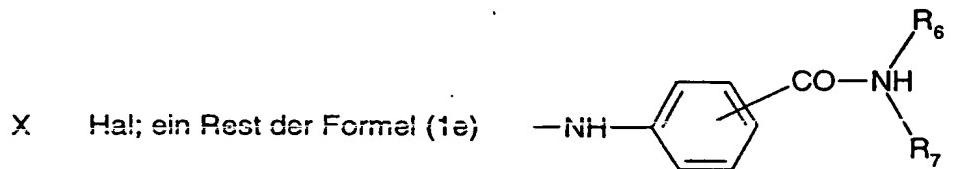


worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy; oder Halogen;R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl;R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl; oder ein Rest der Formel (1a)R<sub>4</sub> Wasserstoff; oder ein Rest der Formel (1b)R<sub>5</sub> einen Rest der Formel (1c)

Formel (1d) —CH=—C—C≡N ;

R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub>, unabhängig voneinander Wasserstoff; oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl;R<sub>8</sub> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl; Phenyl; Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl;R<sub>9</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl;



n 0; oder 1;  
 bedeuten, als Lichtschutzmittel.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1)

R<sub>5</sub> einen Rest der Formel (1g)  ; und

R<sub>8</sub> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; oder Phenyl;  
bedeuten.

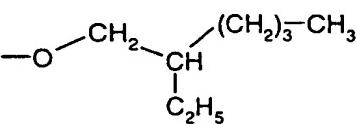
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass

R<sub>8</sub> Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

4. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass

R<sub>5</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy;  
bedeutet.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass

R<sub>5</sub> einen Rest der Formel (1h) 

bedeutet.

6. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

- 20 -

$R_5$  einen Rest der Formel (1i)       $\text{---NH---C}=\text{O}$  ; und

$R_8$  Wasserstoff; oder Methyl bedeutet.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass

$R_3$   $C_3\text{-}C_{18}$ -iso-Alkyl

bedeutet.

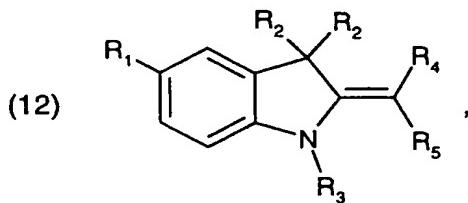
8. Verwendung der Verbindungen der Formel (1) zum Schützen von menschlichen und tierischen Haaren und der Haut vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung.

9. Kosmetische Zusammensetzung, enthaltend mindestens eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) nach Anspruch 1 mit kosmetisch verträglichen Träger- oder Hilfsstoffen.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es weitere UV-Schutzstoffe enthält.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als weitere UV- Schutzstoffe Triazine, Oxanilide, Triazole, Vinylgruppen enthaltende Amide oder Zimtsäureamide enthält.

12. Verbindungen der Formel

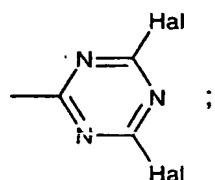


worin

$R_1$  Wasserstoff;  $C_1\text{-}C_5$ -Alkyl;  $C_1\text{-}C_5$ -Alkoxy; oder Halogen;

$R_2$   $C_1\text{-}C_5$ -Alkyl;  $C_5\text{-}C_7$ -Cycloalkyl;  $C_6\text{-}C_{10}$ -Aryl;

R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder ein Rest der Formel (1a)

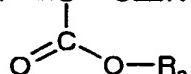


(1a) ;

R<sub>4</sub> Wasserstoff; oder einen Rest der Formel (1b) —C=O;

R<sub>5</sub> C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy; einen Rest der Formel (1b); oder einen Rest der Formel

(1d) —CH=C—C≡N;



R<sub>9</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl; oder

R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> einen Rest der Formel (1b);

bedeuten.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	onal Application No
PCT/EP 99/06984	

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C07D209/12 A61K7/42  
C07D403/04

A61K31/40

C07D209/24

C07D209/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 16, 17 October 1994 (1994-10-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 191470c, ISHIOKA, TAKAYUKI ET AL: "Short wavelenght laser-sensitive high-density optical recording medium." XP002089201 abstract -&amp; DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online' XP002090518 CA 121:191470 RN 157912-62-4 &amp; JP 05 305773 A (NIPPON COLUMBIA)</p> <p>----</p> <p>-/-</p>	12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

7 January 2000

19/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bijlen, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 99/06984

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation or document with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No
X	GB 929 394 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) * Page 2 : dye with a melting point of 154-156 ° C and 208-209°C. Page 3 : dye with a melting point of 170-172 ° C and 193-195°C ; aldehyde constituents*	12
X	--- US 4 889 410 A (JAMES K. ELWOOD) 26 December 1989 (1989-12-26) column 9, line 26 - line 54 ---	12
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 20, 18 November 1991 (1991-11-18) Columbus, Ohio, US; abstract no. 210209u, IMAKOMI, HIROSHI ET AL: "Yellow cationic dyes and their use." XP002089202 abstract -& DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online' 115:210209, XP002090519 RN 111281-51-7, 59737-30-3, 59737-29-0, 41568-14-3, 6872-08-8 & JP 03 134063 A (HODOGAYA CHEMICAL CO.,LTD.) ---	12
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 25, 21 June 1993 (1993-06-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 255031h, RATOVSKII, G.V. ET AL: "Intramolecular interactions in phosphorus-substituted 1,3,3-trimethyl-2-methyleneindolines." XP002089203 abstract -& DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online' 118:255031, XP002090520 RN 85654-15-5 & ZH. OBSHCH. KHIM., vol. 62, no. 9, - 1992 pages 2046-2051, ---	12
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 10, 6 September 1982 (1982-09-06) Columbus, Ohio, US; abstract no. 73922q, "Methine dyes." XP002089204 abstract -& DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online' 97:73922, XP002090521 RN 82572-70-1, 82572-69-8 & JP 82 030760 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.) ---	12

-/-

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 99/06984

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 21 52 948 A (BAYER AG) 26 April 1973 (1973-04-26) * Page 22, example 2, starting compound ----	12
A	DE 195 39 623 A (HAARMANN & REIMER GMBH) 17 September 1970 (1970-09-17) claims ----	1
A	US 4 522 808 A (BERNARD JAQUET ET AL) 11 June 1985 (1985-06-11) claims -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06984

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 929394 A		BE 581913 A CH 370046 A CH 461681 A FR 1242941 A NL 135944 C NL 242568 A NL 7009979 A US 3255204 A DE 1154894 B GB 929393 A US 3441563 A	11-01-1961 26-10-1970 07-06-1966 29-04-1969
US 4889410 A	26-12-1989	AT 106579 T DE 68915656 D DE 68915656 T EP 0358439 A JP 2124501 A	15-06-1994 07-07-1994 12-01-1995 14-03-1990 11-05-1990
DE 2152948 A	26-04-1973	BE 790359 A CH 568445 B CH 1532272 A FR 2156919 A GB 1363359 A IT 966421 B JP 48050087 A NL 7214256 A US 3925015 A US 3980430 A US 4042322 A	20-04-1973 31-10-1975 30-04-1975 01-06-1973 14-08-1974 11-02-1974 14-07-1973 25-04-1973 09-12-1975 14-09-1976 16-08-1977
DE 19539623 A	17-04-1997	WO 9714680 A EP 0859759 A	24-04-1997 26-08-1998
US 4522808 A	11-06-1985	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/06984

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	IPK 7 C07D209/12 A61K7/42 A61K31/40 C07D209/24 C07D209/14 C07D403/04
--	---

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C07D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 16, 17. Oktober 1994 (1994-10-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 191470c, ISHIOKA, TAKAYUKI ET AL: "Short wavelength laser-sensitive high-density optical recording medium." XP002089201 Zusammenfassung -&amp; DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! XP002090518 CA 121:191470 RN 157912-62-4 &amp; JP 05 305773 A (NIPPON COLUMBIA)</p> <p>----</p> <p>-/-</p>	12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

7. Januar 2000

19/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bijlen, H

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06984

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 929 394 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) * Seite 2: Farbstoff mit einem Schmelzpunkt von 154-156 C. und 208-209 C. Seite 3: Farbstoff mit einem Schmelzpunkt von 170-172 C. und 193-195 C. ; die Aldehyde Komponente * ---	12
X	US 4 889 410 A (JAMES K. ELWOOD) 26. Dezember 1989 (1989-12-26) Spalte 9, Zeile 26 - Zeile 54 ---	12
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 20, 18. November 1991 (1991-11-18) Columbus, Ohio, US; abstract no. 210209u, IMAKOMI, HIROSHI ET AL: "Yellow cationic dyes and their use." XP002089202 Zusammenfassung -& DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! 115:210209, XP002090519 RN 111281-51-7, 59737-30-3, 59737-29-0, 41568-14-3, 6872-08-8 & JP 03 134063 A (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) ---	12
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 25, 21. Juni 1993 (1993-06-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 255031h, RATOVSKII, G.V. ET AL: "Intramolecular interactions in phosphorus-substituted 1,3,3-trimethyl-2-methyleneindolines." XP002089203 Zusammenfassung -& DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! 118:255031, XP002090520 RN 85654-15-5 & ZH. OBSHCH. KHIM., Bd. 62, Nr. 9, - 1992 Seiten 2046-2051, ---	12
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 10, 6. September 1982 (1982-09-06) Columbus, Ohio, US; abstract no. 73922q, "Methine dyes." XP002089204 Zusammenfassung -& DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! 97:73922, XP002090521 RN 82572-70-1, 82572-69-8 & JP 82 030760 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.) ---	12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte	onales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06984	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 21 52 948 A (BAYER AG) 26. April 1973 (1973-04-26) * Seite 22, Beispiel 2, die Ausgangsverbindung * ---	12
A	DE 195 39 623 A (HAARMANN & REIMER GMBH) 17. September 1970 (1970-09-17) Ansprüche ---	1
A	US 4 522 808 A (BERNARD JAQUET ET AL) 11. Juni 1985 (1985-06-11) Ansprüche -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06984

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 929394 A		BE 581913 A CH 370046 A CH 461681 A FR 1242941 A NL 135944 C NL 242568 A NL 7009979 A US 3255204 A DE 1154894 B GB 929393 A US 3441563 A	11-01-1961 26-10-1970 07-06-1966 29-04-1969
US 4889410 A	26-12-1989	AT 106579 T DE 68915656 D DE 68915656 T EP 0358439 A JP 2124501 A	15-06-1994 07-07-1994 12-01-1995 14-03-1990 11-05-1990
DE 2152948 A	26-04-1973	BE 790359 A CH 568445 B CH 1532272 A FR 2156919 A GB 1363359 A IT 966421 B JP 48050087 A NL 7214256 A US 3925015 A US 3980430 A US 4042322 A	20-04-1973 31-10-1975 30-04-1975 01-06-1973 14-08-1974 11-02-1974 14-07-1973 25-04-1973 09-12-1975 14-09-1976 16-08-1977
DE 19539623 A	17-04-1997	WO 9714680 A EP 0859759 A	24-04-1997 26-08-1998
US 4522808 A	11-06-1985	KEINE	